

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/000867

International filing date: 28 January 2005 (28.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 004 801.0
Filing date: 30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 004 801.0

Anmeldetag: 30. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Katalytisch aktive Zusammensetzung und ihre Verwendung in Dehydrierverfahren

IPC: B 01 J 23/644

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Februar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

Katalytisch aktive Zusammensetzung und ihre Verwendung in Dehydrierverfahren

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine katalytisch aktive Zusammensetzung, wobei diese als Aktivkomponente Pd und Bi bzw. Pd, Rh und Bi sowie wenigstens ein Element ausgewählt aus der Gruppe (a) bzw. aus der Gruppe (a') aufweist und gegebenenfalls auf wenigstens ein Trägermaterial aufgebracht ist. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der in Rede stehenden katalytisch aktiven Zusammen-

10 setzungen sowie die Verwendung derselben zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen.

75 % aller Chemikalien werden heute unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt. Auch industriell durchgeführte Dehydrierverfahren wie beispielsweise die Umwandlung von bevorzugt kurzkettigen Alkanen zu Alkenen sowohl oxidativ als auch unter Sauerstoffausschluss sind ohne den Einsatz von Katalysatoren industriell nicht mehr um-

15 setzbar. Die Umsetzung von Ethylbenzol zu Styrol oder Isobuttersäure zu Methacrylsäure unter Einsatz von geeigneten Katalysatoren sind wichtige industrielle Dehydrierverfahren. Die wenigsten dieser Dehydrierverfahren nutzen jedoch oxofunktionalisierte Kohlenwasserstoffe als Ausgangsstoffe, da hier die Gefahr der Dehydrierung/Oxidation an der Oxofunktion am größten ist. Daher sind Verfahren für die (Oxi-) Dehydrierung von gesättigten Aldehyden oder Alkoholen zu den entsprechend ungesättigten Produkten in wirtschaftlich relevanten Ausbeuten bzw. mit wirtschaftlich relevanten durchzu-

20 führenden Prozessbedingungen kaum aufzufinden. Die Ausnahme dazu bilden die Dehydrierung von Carbonsäure funktionalisierten Kohlenwasserstoffen, da sich hier keine weitere Oxidation an der Carbonsäuregruppe anschließen kann. In diesem Fall besteht jedoch die Gefahr der Decarboxylierung.

25

Bei der Dehydrierung von Alkanen werden in der Regel Katalysatorsysteme beruhend auf Multimetall-Mischoxiden eingesetzt. Beispielsweise wird in der US 5070061 der Einsatz von auf Vanadium-basierten Oxiden bestehenden Aktivmassen, wie z. B. V/MgO-Katalysatoren, VPO-Materialien, V-Sb-Mischoxiden beschrieben. Weitere in der Literatur bekannte Klasse stellen auf Eisenphosphat-basierende katalytisch aktiven Verbindungen dar. Wie in US 4298755 beschrieben, kommen Eisenphosphate neben

30 den gängigen ODH (Oxidehydrier-) bzw. DH (Dehydrier-) Reaktionen auch bei Reaktionen, wie zum Beispiel der Umsetzung von Isobutyraldehyd zu Methacrolein oder von

35 B03/0408 IB/RI/bl

30. Januar 2004

2

Isobuttersäure zur Methacrylsäure zum Einsatz. Katalytisch aktive Verbindungen auf der Basis von Edelmetallen in elementarer (reduzierter) bzw. in oxidischer Form kommen im Rahmen von Dehydrierungsreaktionen von oxofunktionalisierten Kohlenwasserstoffen nur selten zum Einsatz. So erfolgt die Umsetzung von Butyraldehyd zu Crotonaldehyd derzeit in der Regel in der Flüssigphase durch Aldolkondensation von Acetaldehyd über Acetaldol als Zwischenstufe. Da Crotonaldehyd jedoch ein wirtschaftlich wichtiges Ausgangsprodukt beispielsweise bei der Vitamin-E-Synthese bzw. zur Herstellung von Sorbinsäure als Konservierungsmittel sowie zur Synthese von 3-Methoxybutanol als beispielsweise Schmiermittel eingesetzt werden kann, besteht ein großes Interesse daran, einen geeigneten Katalysator zu entwickeln, durch den die Synthese von Crotonaldehyd wirtschaftlicher gestaltet werden kann.

Demgemäß besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, geeignete katalytisch aktive Zusammensetzungen zu entwickeln, welche beispielsweise oxofunktionalisierte Kohlenwasserstoffe selektiv zu deren einfach oder mehrfach ungesättigten Analogen umsetzen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung katalytisch aktive Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Aktivkomponente Pd und Bi sowie wenigstens ein Element ausgewählt aus der Gruppe (a) bestehend aus Rh, Au, Sb, V, Cv, W, Mn, Fe, Co, Ni, Na, Cs oder Ba aufweist.

Desweiteren betrifft die vorliegende Erfindung katalytisch aktive Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Aktivkomponente Pd, Rh und Bi sowie wenigstens ein Element aus der Gruppe (a') bestehend aus Au, Sb, V, Cv, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Cu, Ag, Na, Cs, Mg, Ca oder Ba aufweist.

Als vorteilhaft, hat sich eine katalytisch aktive Zusammensetzung erwiesen, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass sie eine Aktivkomponente mit folgender Formel aufweist:



wobei

35 X = Rh und/oder Au;
 Y = Au, Rh, Pt, Ag, Cr, Co, Cu, W, V, F oder Mn;
 Z = Au, Rh, Pt, Ag, Cr, Co, Cu, W, V, Fe oder Mn.

und wobei die Indizes a, b, c, d und e die jeweilig stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung angeben und die Summe der Indizes den Wert 1 nicht übersteigt.

- 5 Besonders vorteilhaft hat sich dabei eine katalytisch aktive Zusammensetzung oben genannten Formel erwiesen, bei welcher $Y = Rh$ oder Au ist und wobei Rh und Au als rötgenamorphe Bestandteile bzw. als oxidische Bestandteile Verwendung finden.

- 10 Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung eine katalytisch aktive Zusammensetzung der in Rede stehenden Formel, wobei die Indizes b und c = 0 sind sowie $y = Au$ oder Rh ist und somit eine $Pd_aBi_cAu_d$ – oder $Pd_aBi_cRh_d$ –Verbindung vorliegt.

- 15 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung katalytisch aktive Zusammensetzungen der oben genannten Formel, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass die Indizes b, d und e = 0 sind und somit eine Pd_aBi_c –Verbindung als katalytisch aktive Zusammensetzung vorliegt.

- 20 Im Rahmen der oben beschriebenen katalytisch aktiven Zusammensetzungen geben die Indizes a, b, c, d und e die jeweilig stöchiometrische Zusammensetzung der Aktivkomponente an.

- 25 Alle bisher aufgeführten katalytisch aktiven Zusammensetzungen können sowohl als Vollkatalysatoren als auch als Trägerkatalysatoren eingesetzt werden. Im Falle der Trägerkatalysatoren wird die Aktivkomponente der katalytisch aktiven Zusammensetzung auf ein geeignetes Trägermaterial aufgebracht.

- 30 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch katalytisch aktive Zusammensetzungen, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivkomponente auf wenigstens auf einem Trägermaterial aufgebracht ist.

- 35 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann jedes dem Fachmann bekannte Trägermaterial verwendet werden. Auch können die Träger an sich in allen dem Fachmann bekannten Geometrien beispielsweise als Stränge, Ringe, Extrudate, Granalien, Granulate, Pulver, Tabletten usw. ausgebildet sein.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine katalytisch aktive Zusammensetzung, wie oben beschrieben, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass das wenigstens eine Trägermaterial ausgewählt wird, aus einer Gruppe bestehend aus Siliciumcarbid, Siliciumnitride, Carbonnitride, Oxonitride, Oxocarbide, Bismutoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Bornitrid, Aluminiumoxid, Silicate, Alumosilicate, zeolithische-, sowie zeolithanalogue Materialien, Steatit, Aktivkohle, Metallnetze, Edelstahlnetze, Stahlnetze sowie Mischungen aus zwei oder mehr der vorgenannten.

Besonders bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Trägermaterial Steatit sowie Siliciumcarbid eingesetzt.

Die genannten keramischen Träger können als Materialien mit hoher Oberfläche, wie zum Beispiel größer $100 \text{ m}^2/\text{g}$, vorliegen. Bevorzugt werden jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung Träger mit kleinen Oberflächen (kleiner $100 \text{ m}^2/\text{g}$), besonders bevorzugt Träger mit sehr kleinen Oberflächen (kleiner $20 \text{ m}^2/\text{g}$), eingesetzt. Ebenso können neben den reinen oxidischen, nitritischen oder carbidischen Trägern solche Trägermaterialien eingesetzt werden, denen basische Komponenten, beispielsweise Magnesiumoxid (MgO), Kalziumoxid (CaO), Bariumoxid (BaO) oder andere Alkali- oder Erdalkalikomponenten, zugemischt oder intrinsisch enthalten sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden besonders bevorzugt Trägermaterialien eingesetzt, welche eine geometrische Oberfläche mit geringer intrinsischer Porosität (spezifische Oberfläche $< 20 \text{ m}^2/\text{g}$) bzw. ohne intrinsische Porosität aufweisen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegt die Gesamtbeladung des wenigstens einen Trägermaterials mit wenigstens einer Aktivkomponente der katalytisch aktiven Zusammensetzung oben genannter Art im Bereich von 16 bis 20 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 8 bis 15 Gew.-% und weiterhin bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 7 Gew.-% sowie besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 4 Gew.-%.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine katalytisch aktive Zusammensetzung der in Rede stehenden Art, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtbeladung des wenigstens einen Trägermaterials mit einer Aktivkomponente kleiner 20 Gew.-% beträgt.

Wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung Steatit als Trägermaterial eingesetzt, so wird bevorzugt mit einer Gesamtbeladung an Aktivkomponente von 3 Gew.-% gearbeitet.

5 Bei einer Gesamtbeladung von 3 Gew.-% oben genannter Aktivkomponente auf einem geeigneten Trägermaterial liegt der Indize a im Rahmen der erfindungsgemäßen Formel für die Aktivkomponente in einem Bereich von $0 \leq a \leq 3$, bevorzugt $0,5 \leq a \leq 2$ und besonders bevorzugt $0,75 \leq a \leq 1,5$. Indize b liegt im allgemeinen im Rahmen der oben genannten Formel im Bereich von $0 \leq b \leq 3$, bevorzugt $0,5 \leq b \leq 2$ und besonders bevorzugt $0,75 \leq b \leq 1,5$. Indize c liegt im Rahmen der oben genannten Formel im allgemeinen im Bereich von $0 \leq c \leq 3$, bevorzugt $0,5 \leq c \leq 2$ besonders bevorzugt $0,75 \leq c \leq 1,5$, wobei die Indize die Gew.-% der jeweiligen Elemente bezogen auf das jeweilige Trägermaterial angeben.

15 Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Verhältnis zwischen den Indizes a, b und c wie folgt: $c = a + b$ oder $c = (a + b) / 2$, wobei die Indize die Gew.-% der jeweiligen Elemente bezogen auf das jeweilige Trägermaterial angeben.

20 Indize d liegt im Rahmen der vorliegenden Erfindung in einem Bereich von $0 \leq d \leq 1$, bevorzugt $0,0001 \leq d \leq 0,5$ und besonders bevorzugt $0,01 \leq d \leq 0,1$. Indize e liegt im allgemeinen im Rahmen der oben genannten Formel in einem Bereich von $0 \leq e \leq 1$, bevorzugt $0,0001 \leq e \leq 0,5$ und besonders bevorzugt $0,01 \leq e \leq 0,1$, wobei die Indize die Gew.-% der jeweiligen Elemente bezogen auf das jeweilige Trägermaterial angeben.

Für höhere Gesamtbeladungen des Trägermaterials mit wenigstens einer Aktivkomponente gelten die analogen, auf die jeweilig gewählte Maximalbeladung umgerechneten Indizewerte.

30

Als besonders vorteilhaft hat sich eine katalytisch aktive Zusammensetzung erwiesen, welche eine Aktivkomponente der folgenden Formel

- 35
- $\text{Pd}_{0,75}\text{Rh}_{0,75}\text{Bi}_{1,5}\text{Ag}_{0,1}$;
 - $\text{Pd}_{0,75}\text{Rh}_{1,25}\text{Bi}_1\text{Pt}_{0,05}$;
 - $\text{Pd}_{0,325}\text{Rh}_{2,25}\text{Bi}_{0,375}\text{Co}_{0,05}$;

- $\text{Pd}_{0,85}\text{Rh}_{0,85}\text{Bi}_{1,25}\text{Cr}_{0,05}$;
- $\text{Pd}_{1,4}\text{Rh}_{0,375}\text{Bi}_{1,125}\text{Pt}_{0,1}\text{Co}_{0,05}$;
- $\text{Pd}_{1,4}\text{Rh}_{0,375}\text{Bi}_{1,125}\text{Pt}_{0,1}$ oder
- $\text{Pd}_{0,8}\text{Rh}_{1,3}\text{Bi}_{0,85}\text{Ag}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}$,

5

aufgebracht auf wenigstens einem Trägermaterial, wie im Rahmen vorliegender Erfindung beschrieben, aufweist, wobei die Indizes die Masseanteile (Gew.-%) bezogen auf das jeweilige Trägermaterial angeben.

- 10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die oben aufgeführten Aktivkomponenten bevorzugt auf Steatit, Siliciumcarbid oder eine Mischung aus beiden als Trägermaterial aufgebracht.

- 15 Desweiteren betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung aufweisend eine Aktivkomponente oben genannter Art als Vollkatalysator.

- 20 Grundsätzlich können dazu alle dem Fachmann bekannte Herstellungsverfahren für Vollkatalysatoren verwandt werden. Die bevorzugte Herstellungsweise ist das chemische Verfahren der Fällung. Dabei werden eine, zwei oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe der zur Verfügung stehenden Aktivkomponenten als wässrige Salzlösungen gemischt und dann in Form ihrer Hydroxide oder Carbonate gemeinsam gefällt. Es entsteht dabei eine amorphe oder auch kristalline Ausfällung oder ein Gel. Gegebenenfalls kann der entstehende Niederschlag salzfrei gewaschen werden. Das
- 25 erhaltene Produkt wird in einem nächsten Verfahrensschritt getrocknet. Gegebenenfalls kann der getrocknete Feststoff zur verbesserten Homogenisierung des Produkts zusätzlich gemahlen werden. Ebenso kann der Feststoff gegebenenfalls noch geformt werden, wobei im Rahmen der Formgebung das vorliegende Produkt gegebenenfalls
- 30 Hilfsstoffen zu Tabletten verpresst werden kann. Im Anschluss daran wird das getrocknete Produkt kalziniert.

- 35 Das kalzinierte Produkt kann gegebenenfalls aktiviert und gegebenenfalls auf seine katalytischen Eigenschaften wie Selektivität und Aktivität sowie Stabilität getestet werden. Die Testung kann nach allen dem Fachmann bekannten Methoden, wie bei-

spielsweise den probeweisen Einsatz eines Katalysator in ausgewählten Reaktionen und die Analyse seiner katalytischen Eigenschaften erfolgen.

5 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung oben genannter Art umfassend wenigstens eine Aktivkomponente, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren wenigstens die folgenden Schritte aufweist:

- 10 (i) Ausfällen der wenigstens eine Aktivkomponente aus einer ihrer Salze enthaltenden Lösung;
- (ii) Trocknung des in Schritt (i) hergestellten Produkts;
- (iii) Kalzinierung des in Schritt (ii) getrockneten Produkts;
- (iv) gegebenenfalls Testung des in Schritt (iii) kalzinierten Produkts.

15 Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer geträgerten katalytisch aktiven Zusammensetzung umfassend eine Aktivkomponente aufgebracht auf wenigstens einem Trägermaterial.

20 Im allgemeinen können zur Herstellung sogenannter Trägerkatalysatoren, welche eine Aktivkomponente oben genannter Art aufweisen, alle dem Fachmann dafür bekannten Herstellungsverfahren verwendet werden.

25 Besonders bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Imprägnierung des Trägerkörpers unterhalb der Wasseraufnahme des Trägers ("incipient wetness") oder die Adsorption aus überstehender Lösung oder das Aufbringen dünner Schichten auf keramische Trägermaterialien als mögliche Synthesewege zur Herstellung von Trägerkatalysatoren eingesetzt.

30 Im allgemeinen werden im Rahmen aller genannten Verfahren die Elemente der Aktivkomponente als thermisch unbeständige Anionen wie beispielsweise Nitrate, Acetate, Carbonate oder Hydroxide eingesetzt. Im Rahmen des Imprägnierens aus überstehender Lösung wird der Träger in die Lösung, welche die Elemente der jeweilig Aktivkomponente in Form ihrer Anionen aufweist, eintaucht und unter genau definierten Bedingungen bezüglich der Konzentrationvermischung, Temperatur und Zeit behandelt. Um

35 die Effektivität der Imprägnierung zu erhöhen, kann gegebenenfalls die Luft in den Trägerporen durch Evakuierung entfernt oder der Träger vor dem Imprägnieren begast

werden. Dem Imprägnierungsschritt schließt sich in der Regel ein Trocknungs- und Kalzinierungsschritt an.

Bei dem Syntheseweg über das Aufbringen dünner Schichten auf keramischen Trägermaterialien können die jeweiligen Precursorlösungen nacheinander einzeln oder bevorzugt als Mischung gemeinsam auf die Träger aufgebracht werden. In diesem Fall werden bevorzugt die thermisch unbeständigen Anionen der jeweiligen Elemente, welche die Aktivkomponente gemäß obiger Ausführungen aufweist, eingesetzt. Das Aufbringen kann durch einfache Abgabe aus einer Pipette, aber auch durch Aufsprühen, Sprüh-Gefriertrocknung sowie alle anderen dem Fachmann in diesem Zusammenhang bekannten Techniken durchgeführt werden. Ebenso ist es möglich, mit Hilfe der Sprüh-Gefriertrocknung wie in DE 102 11 260.6 beschrieben, dünne Schichten der jeweiligen Elemente der katalytisch aktiven Zusammensetzung auf einen gewünschten Träger aufzubringen.

15

Nach dem Aufbringen der Precursorlösung schließt sich in der Regel ein Trocknungsschritt an. Im Rahmen dieses Trocknungsschritt werden die Materialien zwischen 30 Minuten und 24 Stunden, bei Temperaturen zwischen 40°C und 150°C getrocknet. Bevorzugt werden die Materialien 3 Stunden bei 80°C getrocknet. Ebenfalls bevorzugt ist die Gefriertrocknung der Materialien im Vakuum bzw. bei verminderten Druck.

20

An den Schritt der Trocknung schließt sich in der Regel ein Kalzinierungsschritt an. Unter Kalzinierung wird im allgemeinen eine Wärmebehandlung in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen in der Regel oberhalb der späteren Einsatztemperaturen der katalytisch aktiven Zusammensetzung verstanden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden dabei die Materialien zwischen 1 und 100 Stunden mit einer Aufheizrate im Bereich von 0,25°C/min bis 10°C/min auf eine Endtemperatur zwischen 200°C und 1200°C aufgeheizt und bei der gewählten Temperatur zwischen 30min und 150 Stunden belassen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt eine Rampe von 3°C/min, eine Endtemperatur von 550°C sowie eine Haltezeit von 3 Stunden bevorzugt. Als Kalzinierungsatmosphäre kommen Luft, N₂, Formiergas (H₂ in N₂, zum Beispiel 5 % H₂ in N₂), Vakuum oder Reaktivgase (Cl₂, NH₃ und andere) bzw. im Vakuum oder unter verminderten Druck in Frage. Bevorzugt sind Kalzinierungen unter Luft oder N₂ durchzuführen.

35

Demgemäß betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung umfassend wenigstens eine Aktivkomponente aufgebracht auf wenigstens einem Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens die folgenden Schritte aufweist:

5

(α) Aufbringen einer Lösung aufweisend wenigstens eine Aktivkomponente auf wenigstens ein Trägermaterial;

(β) Trocknung des in Schritt (α) hergestellten Produkts;

(χ) Kalzinierung des in Schritt (β) getrockneten Produkts;

10 (δ) gegebenenfalls Testung des in Schritt (χ) kalzinierten Produkts.

In einem weiteren Schritt können die Rede stehenden katalytisch aktiven Zusammensetzungen auf ihre katalytischen Eigenschaften getestet werden.

15 Die Testung der im Rahmen der Erfindung hergestellten katalytisch aktiven Zusammensetzungen kann durch alle dem Fachmann bekannten Verfahren zur Testung von Katalysatoren auf ihre katalytischen Eigenschaften wie Selektivität, Aktivität sowie Stabilität erfolgen.

20 Im allgemeinen erfolgt die Testung der im Rahmen dieser Erfindung hergestellten katalytisch aktiven Zusammensetzungen durch Einbau von beispielsweise wenigstens 1ml des zu testenden Materials in einem dem Fachmann bekannten Edelstahlreaktor. Bevorzugt wird die Testung unter inerten Reaktionsbedingungen vorgenommen. Nach der katalytischen Umsetzung innerhalb des Reaktors kann die sich anschließende Produktgasanalyse über alle dem Fachmann dafür bekannten Analysemethoden, jedoch
25 bevorzugt über ein GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule, zur Trennung und Bestimmung der Produkte und Edukte durchgeführt werden.

Die Testung auf katalytische Eigenschaften der hergestellten katalytisch aktiven Zusammensetzungen kann anhand der katalytischen Umsetzung von dem Fachmann zu diesem Zweck geeignet erscheinenden Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden. Bezüglich der zu Testzwecken vorgenommenen Umsetzung genannter Edukte stehen keinerlei Einschränkungen. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschriebenen katalytisch aktiven Zusammensetzungen lassen sich für nukleophile und elektrophile
30 Substitutionen, Additions- und Eliminierungsreaktionen, für Doppelbindungs- und Skelettisomerisierungen, für Umlagerungen und Redoxreaktionen, für Alkylierungen,
35

10

Disproportionierungen, Acylierungen, Cyclisierungen, Hydratisierungen, Dehydratisierungen, Aminierungen, Hydrierungen, Dehydrierungen, oxidative Dehydrierungen, Dehydrocyclisierungen, Hydroxylierungen, Oxidationen, partielle Oxidationen, Ammoxidationen, Epoxidierungen sowie Kombinationen dieser Reaktionen und zur gezielten Umsetzung organischer Moleküle verwendet werden.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird als Umsetzungsreaktion bevorzugt die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen herangezogen. Bevorzugt wird dabei die Dehydrierung oxofunktionalisierter Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt oxofunktionalisierter C₄-Kohlenwasserstoffe, wie Butanol, Buttersäure, Isobutanol, Isobuttersäure und besonders bevorzugt Butyraldehyd durchgeführt.

10

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung, wie oben beschrieben, zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen.

15

Bezüglich der im Rahmen vorliegenden Erfindung zu dehydrierenden Kohlenwasserstoffen bestehen keine Einschränkungen.

20

Die oben beschriebene erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung kann grundsätzlich zur Dehydrierung aller für den Fachmann dafür geeignet erscheinenden Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

Besonders bevorzugt wird die Dehydrierung wenigstens in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt.

25

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung obiger Art zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Sauerstoff.

30

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen unter Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung, wie oben beschrieben, in Gegenwart von wenigstens Sauerstoff und Wasser durchgeführt.

35

11

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen dadurch gekennzeichnet, dass die Dehydrierung wenigstens in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser stattfindet.

5

Den Sauerstoffgehalt bei Dehydrierung, welche wenigstens in Gegenwart von Sauerstoff oder Sauerstoff und Wasser durchgeführt werden, liegt im Rahmen der vorliegenden Erfindung im Verhältnis zum Gesamtvolumen der zugeführten Edukte im Bereich von 1 Vol.-% bis 50 Vol.-%, bevorzugt im Bereich von 1 Vol.-% bis 20 Vol.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 1 Vol.-% bis 10 Vol.-%.

10

Der Wassergehalt bei Dehydrierungen, welche wenigstens in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserstoff durchgeführt werden, liegt im Verhältnis zum Gesamtvolumen der zugeführten Edukte im Bereich von 1 Vol.-% bis 50 Vol.-% bevorzugt im Bereich von 5 Vol.-% bis 35 Vol.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 10 Vol.-% bis 25 Vol.-%. Gegebenenfalls kann bei den vorgeschriebenen Dehydrierungen Stickstoff als Balancegas zugeführt werden.

15

Der Kohlenwasserstoffgehalt bei Dehydrierungen, welche wie oben beschrieben, liegt im Verhältnis zum Gesamtvolumen der zugeführten Edukte im Bereich von 0 bis 90 Vol.-%, bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 10 Vol.-% besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 4 Vol.-% liegt.

20

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung, wie oben beschrieben, zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, wobei das Kohlenwasserstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnis im Rahmen der vorliegenden Erfindung in einem Bereich von 3 : 1 bis 1 : 20, bevorzugt in einem Bereich von 1 : 1 bis 1 : 7, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 : 2 bis 1 : 5 liegt.

25

Ebenfalls betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung, wie oben beschrieben, zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, wobei das Kohlenwasserstoff-zu-Wasser-Verhältnis im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Bereich von 3 : 1 bis 1 : 50, bevorzugt in einem Bereich von 1 : 5 bis 1 : 40, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 : 10 bis 1 : 30

30

35 liegt.

12

Bevorzugt werden unter Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung oben beschriebener Art Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe der oxofunktionalisierten Kohlenwasserstoffe dehydriert.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine katalytisch aktiven Zusammensetzung wie oben beschrieben zur Dehydrierung von Aldehyden und Ketonen verwendet.

- 10 Besonders bevorzugt ist die Verwendung einer in Rede stehenden katalytisch aktiven Zusammensetzung zur Dehydrierung von Butyraldehyd zu Crotonaldehyd.

Im allgemeinen bestehen bezüglich der Verfahrensbedingungen der mittels einer katalytisch aktiven Zusammensetzung im Rahmen der vorliegenden Erfindung der durchzuführenden Dehydrierung keine Einschränkungen.

15

Die Reaktionstemperaturen im Rahmen der aufgeführten Dehydrierungen liegen in einem Bereich zwischen 150°C und 400°C, bevorzugt zwischen 250°C und 350°C, besonders bevorzugt zwischen 220°C und 250°C.

- 20 Die jeweilige Gasbelastung (GHSV) liegt dabei in einem Bereich zwischen 100 h⁻¹ und 100000 h⁻¹, bevorzugt zwischen 500 h⁻¹ und 30000 h⁻¹ und besonders bevorzugt zwischen 3000 h⁻¹ und 15000 h⁻¹.

25

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es möglich, die erfindungsgemäße katalytisch aktiven Zusammensetzungen bei einem Absinken ihrer katalytischen Aktivität im Rahmen ihres Einsatzes in bestimmten Umsetzungen zu regenerieren und sodann erneut einzusetzen.

30

Im Rahmen der Regenerierung der erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Zusammensetzung wird diese zunächst bei Temperaturen von 200 bis 400°C, bevorzugt von 250 bis 350°C in einem Zeitraum von 1 min bis 100 h, bevorzugt 10 min bis 24 h, besonders bevorzugt 30 min bis 1,5 h abgebrannt, sodass der auf der Katalysatoroberfläche abgelagerte Koks zu Kohlendioxid abbrennt.

35

Bevorzugt wird der Abbrand im Rahmen der vorliegenden Erfindung bei einer Temperatur um 350°C in einer Atmosphäre von etwa 1 % Sauerstoff in Stickstoff, bevorzugt 5

13

% Sauerstoff in Stickstoff, besonders bevorzugt etwa 10 % Sauerstoff in Stickstoff durchgeführt.

5 Nach dem Abbrand wird die, die katalytisch aktive Zusammensetzung umgebende Atmosphäre mit Stickstoff sauerstofffrei gespült.

10 Als dritter Schritt im Rahmen der Regenerierung erfolgt eine Wasserstoffbehandlung der katalytisch aktiven Zusammensetzung. Diese wird bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 220 bis 280°C, besonders bevorzugt 250 bis 270°C in Gegenwart von Formiergas durchgeführt. Besonders bevorzugt wird dabei Formiergas mit einer Zusammensetzung von etwa 3 % Wasserstoff in Stickstoff verwendet. Die Sauerstoffbehandlung erfolgt in einem Zeitraum von 1 min bis 100 h, bevorzugt 10 min bis 24 h, besonders bevorzugt 30 min bis 1,5 h.

15 Im Anschluss daran wird die, die katalytisch aktive Zusammensetzung umgebende Atmosphäre wasserstofffrei gespült.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung durch Beispiele verdeutlicht.

20 Die Beispiele zeigen die Herstellung verschiedener katalytisch aktiver Verbindungen sowie deren Testung auf katalytische Eigenschaften im Rahmen der Umsetzung von Butyraldehyd zu Crotonaldehyd.

25 Soweit im Rahmen der einzelnen Beispiele nichts Gegenteiliges angegeben ist, wird für die Testung 1 ml der jeweilig katalytisch aktiven Zusammensetzung verwendet.

Beispiel 1: Pd-Rh-Bi-Co auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)

30 Zur Synthese des Materials 1 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wässriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle):

14

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	μL	Gew.-%
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5 \text{H}_2\text{O}$	1.25	197.4	1.0
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	1.60	227.2	0.8
$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	2.00	313.2	1.3
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	1.00	43.8	0.1
Wasser		618.4	

Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N_2). 1 ml des Materials wird in einen Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.

- 5 Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

- 15 Bei 310°C und einer Gasbelastung (GHSV) von 7000 h^{-1} (1% Butyraldehyd, 5% Sauerstoff, 22% Wasser in Stickstoff) wurden 69,9% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 56,6% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 39,6%.

- 20 Bei 280°C und einer Gasbelastung (GHSV) von 5000 h^{-1} (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 25% Wasser in Stickstoff) wurden 35,5% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 85,4% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 30,3%.

15

Beispiel 2: Pd-Rh-Bi-Ag auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)

5 Zur Synthese des Materials 2 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wäßriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle):

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	μL	Gew.-%
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$	1.25	296.3	1.5
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	1.60	227.3	0.75
$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$	2.00	188,0	0.75
AgNO_3	1.00	47.8	0.1
Wasser		641	

10 Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N_2). 1 ml des Materials wird in einen Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.

15

Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

20 Bei 310°C und einer GHSV von 10000 h^{-1} (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 15% Wasser in Stickstoff) wurden 54,4% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 75,0% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 40,8%.

25 Bei 300°C und einer GHSV von 6000 h^{-1} (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 39,2% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 87,4% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 34,2%.

Beispiel 3: Pd-Rh-Bi-Pt auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)

Zur Synthese des Materials 3 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wäßriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle):

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	µL	Gew.-%
Bi(NO ₃) ₃ x 5 H ₂ O	1.25	197.4	1
Pd(NO ₃) ₂	1.60	227.2	0.75
Rh(NO ₃) ₃ x 2 H ₂ O	2.00	313.2	1.25
EAPt(IV) [(NH ₄) ₂ (EtOH) ₂][Pt(OH) ₆]	0.500	26.4	0.05
Wasser		636	

Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N₂). 1 ml des Materials wird in einen Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.

Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

Bei 300°C und einer GHSV von 5000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 25% Wasser in Stickstoff) wurden 68,2% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 59,0% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 40,3%.

Bei 280°C und einer GHSV von 3000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 3% Sauerstoff, 25% Wasser in Stickstoff) wurden 39,6% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 82,5% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 32,6%.

Beispiel 4: Pd-Bi-Au auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)

- 5 Zur Synthese des Materials 4 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wäßriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle):

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	µL	Gew.-%
Bi(NO ₃) ₃ x 5 H ₂ O	1.25	296.0	1.5
Pd(NO ₃) ₂	1.60	227.0	0.75
HAuCl ₄ x H ₂ O	1.00	196.3	0.75
Wasser		680.7	

- 10 Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 NI/min N₂). 1 ml des Materials wird in einen Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt
15 über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.

Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

- 20 Bei 350°C und einer GHSV von 6000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 71,9% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 36,5% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 26,2%.

- 25 Bei 325°C und einer GHSV von 6000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 49,0% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 40,3% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 19,8%.

Beispiel 5: Pd-Bi-Au auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)

- 5 Zur Synthese des Materials 5 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wäßriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle):

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	μL	Gew.-%
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5 \text{H}_2\text{O}$	1.25	296.0	1.5
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	1.60	151.4	0.5
$\text{HAuCl}_4 \times \text{H}_2\text{O}$	1.00	261.7	1
Wasser		691.0	

- 10 Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N_2). 1 ml des Materials wird in einen Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.

- 20 Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

Bei 350°C und einer GHSV von 6000 h^{-1} (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 68,6% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 43,9% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 30,2%.

- 25 Bei 315°C und einer GHSV von 6000 h^{-1} (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 10% Wasser in Stickstoff) wurden 40,3% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu

Crotonaldehyd von 55,9% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 22,6%.

5 **Beispiel 6: Pd-Bi-Rh auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)**

Zur Synthese des Materials 6 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wäßriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle):

10

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	μL	Gew.-%
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5 \text{H}_2\text{O}$	1.25	296.0	1.5
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	1.60	227.0	0.75
$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	1.50	250.5	0.75
Wasser		627	

15

Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N_2). 1 ml des Materials wird in einen Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.

20

Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

25

Bei 325°C und einer GHSV von 10000 h^{-1} (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 10% Wasser in Stickstoff) wurden 66,6% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 56,6% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 37,6%.

Bei 290°C und einer GHSV von 10000 h^{-1} (1% Butyraldehyd, 3% Sauerstoff, 10% Wasser in Stickstoff) wurden 28,7% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd

hyd von 72,9% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 20,8%.

5 **Beispiel 7: Pd-Bi-Rh auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)**

Zur Synthese des Materials 7 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wäßriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle):

10

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	μL	Gew.-%
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$	1.25	296.0	1.5
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	1.60	302.7	1
$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$	1.50	167.0	0.5
Wasser		634	

15

Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16 h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3 h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N_2). 1 ml des Materials wird in einen Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygene.

20

Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

25

Bei 305°C und einer GHSV von 7500 h^{-1} (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 68,1% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 52,2% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 35,5%.

21

Bei 305°C und einer GHSV von 7500 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 68,1% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 52,2% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 35,5%.

5

Beispiel 8: Pd-Bi auf Steatit (Gesamtbeladung: 2 Gew.-%)

Zur Synthese des Materials 8 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wäßriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle):

10

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	µL	Gew.-%
Pd(NO ₃) ₂	1.30	334.6	1
Bi(NO ₃) ₃ x 5 H ₂ O	1.23	353.7	1
Wasser		712	

Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16 h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N₂). 1 ml des Materials wird in einen Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxynate.

15

20

Bei 350°C und einer GHSV von 6000 h⁻¹ (1% Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

25

Bei 340°C und einer GHSV von 6000 h⁻¹ (Butyraldehyd, 6% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 64,0% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 43,3% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 27,7%.

22

Bei 340°C und einer GHSV von 6000 h⁻¹ (2% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 25% Wasser in Stickstoff) wurden 31,8% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 73,2% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 23,3%.

5

Beispiel 9: Pd-Bi-Rh-Sb auf Steatit (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)

Zur Synthese des Materials 9 wurden 5g Steatit (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Ceramtec) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wäßriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle):

10

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	µL	Gew.-%
Pd(NO ₃) ₂	1.25	184.1	0.5
Rh(NO ₃) ₃ x 2 H ₂ O	1.50	153.4	0.5
Sb(C ₂ H ₃ O ₂) ₃	0.7275	158.2	0.25
Bi(NO ₃) ₃ x 5 H ₂ O	1.25	276.2	0.75
Wasser		628.0	

Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N₂). 1 ml des Materials wird in einen Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.

15

20

Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

Bei 350°C und einer GHSV von 3000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 54,0% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 33,7% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 18,2%.

25

23

Bei 350°C und einer GHSV von 6000 h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 1% Sauerstoff, 20% Wasser in Stickstoff) wurden 17,5% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 46,6% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an Crotonaldehyd von 8,2%.

5

Beispiel 10: Pd-Bi-Rh-Pt auf Siliciumcarbid (Gesamtbeladung: 3 Gew.-%)

Zur Synthese des Materials 10 wurden 5g Siliziumcarbid (Siebfraktion: 0,5-1,5 mm, Norton) in einer Porzellanschale vorgelegt. In einem Behälter wird eine Mischung wäßriger Lösungen folgender Precursoren angesetzt und durchmischt (siehe Tabelle):

10

Metallsalze:	Konz. [mol/L]:	µL	Gew.-%
Pd(NO ₃) ₂	1.25	363,3	0,6
Rh(NO ₃) ₃ x 2 H ₂ O	1.50	666,3	1,33
AgNO ₃	1,00	38,2	0,08
Bi(NO ₃) ₃ x 5 H ₂ O	1.25	197,3	1
Wasser		2734,8	

Die entsprechende Menge der Lösungen wird per Pipette an 4 verschiedenen Stellen des keramischen Trägers aufgegeben. Anschließend wird das Material für 16h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgt die Kalzinierung für 3h bei 550°C in Stickstoffatmosphäre (6 Nl/min N₂). 1 ml des Materials wird in einen Edelstahlrohrreaktor (unter den Reaktionsbedingungen inert, keine Aktivität bzgl. der Zielreaktion) eingebracht und von außen auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Produktgasanalyse erfolgt über GC/MS mit einer HP-5-MS-Säule zur Trennung und Bestimmung der Oxygenate.

15

20

Nach einer Konditionierung unter Feedbedingungen (s.u.) erreicht die Aktivmasse nach 3-7 Tagen ihre optimale katalytische Performance.

Bei 260°C und einer GHSV von 5000h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 2% Sauerstoff, 15% Wasser in Stickstoff) wurden 69,9% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd von 65,6% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an CRA von 46,5%.

25

Bei 270°C und einer GHSV von 5000h⁻¹ (1% Butyraldehyd, 4% Sauerstoff, 15% Wasser in Stickstoff) wurden 78,2% Butyraldehyd mit einer Selektivität zu Crotonaldehyd

von 58,3% umgesetzt. Dies entspricht einer Ausbeute an CRA von 45,6% (siehe Tabelle 1 und 2).

5 **Beispiel 11: GHSV-Abhängigkeit**

Das Material aus Beispiel 1 (Einbau von 1ml Katalysatorvolumen in den Testreaktor) wurde stellvertretend für die gesamte, beanspruchte Materialklasse bei 300°C und den Feedbedingungen 1% Butyraldehyd, 4 % O₂, 25 % H₂O und Rest N₂ bei verschiedenen Gasbelastungen getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Das Ausbeutemaximum (Umsatz ca. 60%, Selektivität ca. 60%) bei Gasbelastungen zwischen 6000 h⁻¹ und 7000 h⁻¹ ist gut zu erkennen. Das Maximum der Selektivität von ca. 68% bei ca. 45% Umsatz liegt bei 10 000 h⁻¹.

15

Beispiel 12: Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Das Material aus Beispiel 1 (Einbau von 1ml Katalysatorvolumen in den Testreaktor) wurde stellvertretend für die gesamte, beanspruchte Materialklasse bei 300°C und den Feedbedingungen 1% Butyraldehyd, 22 % H₂O, GHSV 7000 h⁻¹ und Rest N₂ bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Das Ausbeutemaximum bei Sauerstoffpartialdrücken zwischen 3% und 5 % ist gut zu erkennen. Das Maximum der Selektivität von ca. 45% bei ca. 35% Umsatz liegt bei 1% O₂ und das Maximum der Ausbeute bei 5% O₂ (Umsatz 60%, Selektivität 40%, Ausbeute 24%).

25

Beispiel 13: Abhängigkeit von der Reaktortemperatur

Das Material aus Beispiel 2 (Einbau von 1ml Katalysatorvolumen in den Testreaktor) wurde stellvertretend für die gesamte, beanspruchte Materialklasse bei verschiedenen Temperaturen und den Feedbedingungen 1% Butyraldehyd, 4% O₂, 15 % H₂O, Rest N₂ und GHSV 10000 h⁻¹ getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 wiedergegeben. Das Ausbeutemaximum bei 310°C (Umsatz ca. 55%, Selektivität ca. 75%, Ausbeute ca. 40%) ist gut zu erkennen. Das Maximum der Selektivität liegt bei 290°C (Umsatz ca. 30%, Selektivität ca. 83%).

35

Beispiel 14: Abhängigkeit vom Wassergehalt

Das Material aus Beispiel 1 (Einbau von 1ml Katalysatorvolumen in den Testreaktor) wurde stellvertretend für die gesamte, beanspruchte Materialklasse bei verschiedenen Wassergehalten bei 300°C und den Feedbedingungen 1% Butyraldehyd, 4% O₂, Rest N₂ und GHSV 5000 h⁻¹ getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 wiedergegeben. Das Ausbeutemaximum bei 25% H₂O (Umsatz ca. 70%, Selektivität ca. 45%, Ausbeute ca. 30%) ist gut zu erkennen. Das Maximum der Selektivität liegt bei 10% Wassergehalt (Umsatz ca. 60%, Selektivität ca. 50%).

Beispiel 15: Verschiedene katalytisch aktive Zusammensetzungen umfassend eine Aktivkomponente auf Steatit (Gesamtbeladung 3Gew. -%)

Die Materialien 11 bis 19 wurden analog zu Beispiel 1 hergestellt.

Getestet wurde in diesem Fall jedoch lediglich ein Katalysatorvolumen von 0,1 ml.

Als Precursor kamen dabei die entsprechenden Metallnitratre in wässriger Lösung zum Einsatz, lediglich bei Pt wurde der Ethanol-Amin-Komplex eingesetzt.

Im folgenden sind die einzelnen katalytischen Verbindungen, der bei der jeweiligen katalytischen Umsetzung von Butyraldehyd zu Crotonaldehyd erzielte Umsatz (U), die erreichte Selektivität (S), die Ausbeute (A) sowie die jeweilige Feedzusammensetzung aufgeführt:

11. Pd_{0,75}Rh_{0,75}Bi_{1,5}Ag_{0,1}/Steatit mit U = 54,4%, S = 75,0% (A = 40,8%), bei 310°C, 10000h⁻¹, 1% Butyraldehyd, 4 % O₂, 15% H₂O, Rest N₂

12. Pd_{0,75}Rh_{0,75}Bi_{1,5}Ag_{0,1}/Steatit mit U = 39,2%, S = 87,4% (A = 34,2%), bei 300°C, 6000h⁻¹, 1% Butyraldehyd, 4 % O₂, 20% H₂O, Rest N₂

13. Pd_{0,75}Rh_{1,25}Bi₁Pt_{0,05}/Steatit mit U = 68,2%, S = 59,0% (A = 40,3%), bei 300°C, 5000h⁻¹, 1% Butyraldehyd, 4 % O₂, 25% H₂O, Rest N₂

14. Pd_{0,75}Rh_{1,25}Bi₁Pt_{0,05}/Steatit mit U = 39,6%, S = 82,5% (A = 32,6%), bei 280°C, 3000h⁻¹, 1% Butyraldehyd, 3 % O₂, 25% H₂O, Rest N₂

26

15. $\text{Pd}_{0,325}\text{Rh}_{2,25}\text{Bi}_{0,375}\text{Co}_{0,05}/\text{Steatit}$ mit $U = 55,4\%$, $S = 82,8\%$ ($A = 45,9\%$), bei 300°C , 6000h^{-1} , 1% Butyraldehyd, 4 % O_2 , 25% H_2O , Rest N_2
16. $\text{Pd}_{0,85}\text{Rh}_{0,85}\text{Bi}_{1,25}\text{Cr}_{0,05}/\text{Steatit}$ mit $U = 50,9\%$, $S = 90,0\%$ ($A = 45,8\%$), bei 325°C , 10000h^{-1} , 2% Butyraldehyd, 8 % O_2 , 20% H_2O , Rest N_2
- 5 17. $\text{Pd}_{1,4}\text{Rh}_{0,375}\text{Bi}_{1,125}\text{Pt}_{0,1}\text{Co}_{0,05}/\text{Steatit}$ mit $U = 54,7\%$, $S = 84,8\%$ ($A = 46,4\%$), bei 300°C , 6000h^{-1} , 1,8% Butyraldehyd, 6,7 % O_2 , 30,3% H_2O , Rest N_2
18. $\text{Pd}_{1,4}\text{Rh}_{0,375}\text{Bi}_{1,125}\text{Pt}_{0,1}/\text{Steatit}$ mit $U = 52,6\%$, $S = 95,2\%$ ($A = 50,0\%$), bei 300°C , 6000h^{-1} , 1% Butyraldehyd, 5 % O_2 , 25% H_2O , Rest N_2
- 10 19. $\text{Pd}_{0,8}\text{Rh}_{1,3}\text{Bi}_{0,85}\text{Ag}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}/\text{Steatit}$ mit $U = 66,7\%$, $S = 63,6\%$ ($A = 42,4\%$), bei 300°C , 6000h^{-1} , 1% Butyraldehyd, 6 % O_2 , 25% H_2O , Rest N_2

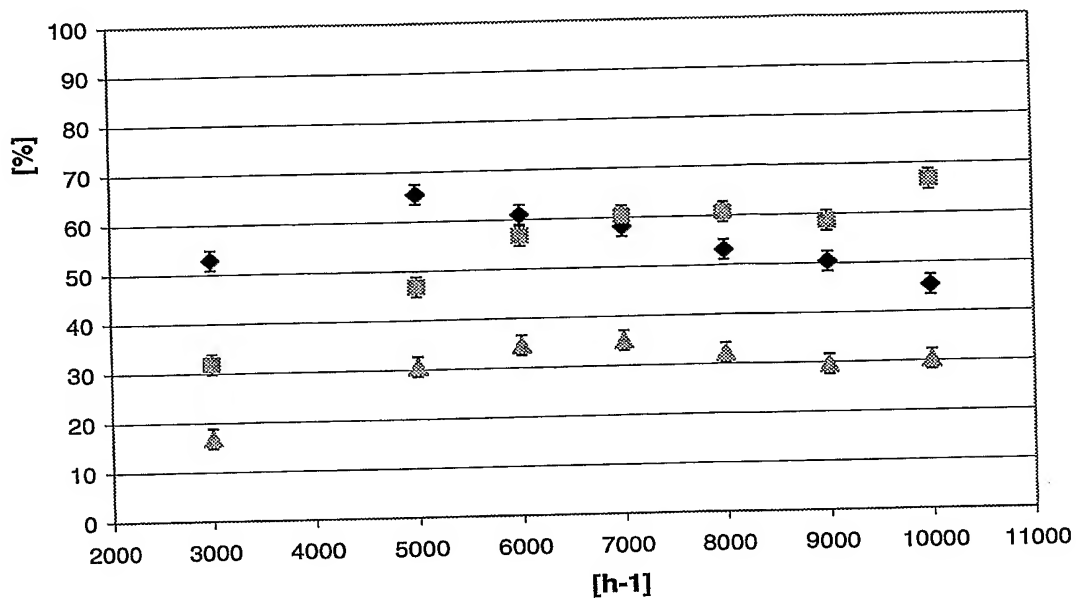
Abbildungen zu den Beispielen 11 bis 14

15

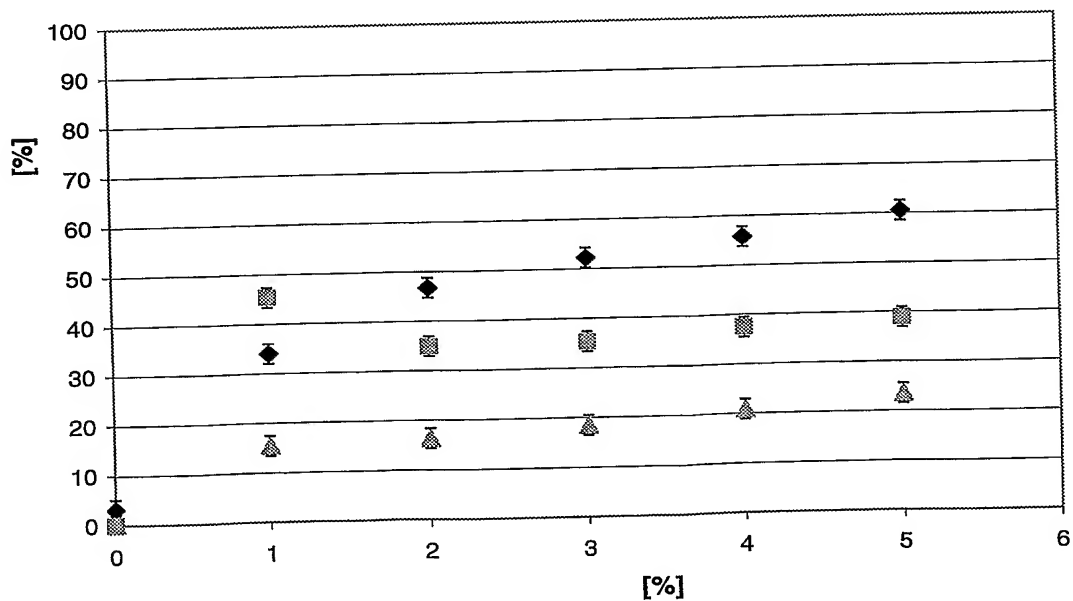
In den folgenden Abbildungen 1 bis 4 wird jeweils die in den Beispielen 11 bis 14 aufgeführten Abhängigkeit der katalytischen Umsetzung von Butyraldehyd zu Crotonaldehyd von der GHSV [h^{-1}] (Abb.1), dem Sauerstoffpartialdruck [%] (Abb.2), der Reaktionstemperatur [$^\circ\text{C}$] (Abb. 3) sowie dem Wassergehalt [%] (Abb. 4) (X-Achse) gegen die jeweiligen katalytischen Eigenschaften (Umsatz \blacklozenge [%], Selektivität \blacksquare Sel (CRA) [%] sowie Ausbeute \blacktriangle [%] (Y-Achse) dargestellt.

20

27

Abbildung 1: GHSV-Abhängigkeit [h⁻¹]

5 Abbildung 2: Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck [%]



28

Abbildung 3: Abhängigkeit von der Reaktortemperatur [°C]

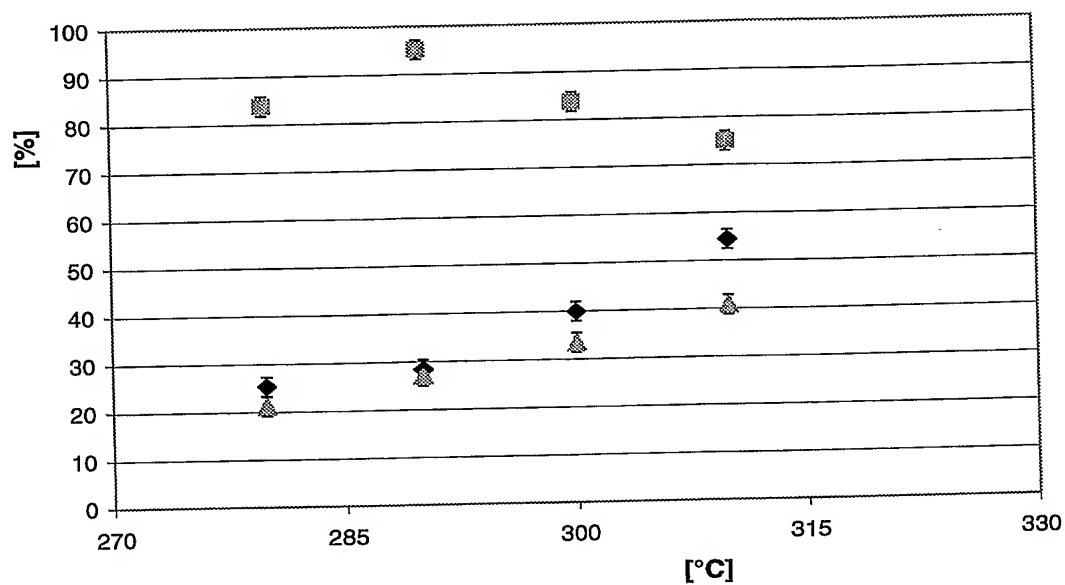
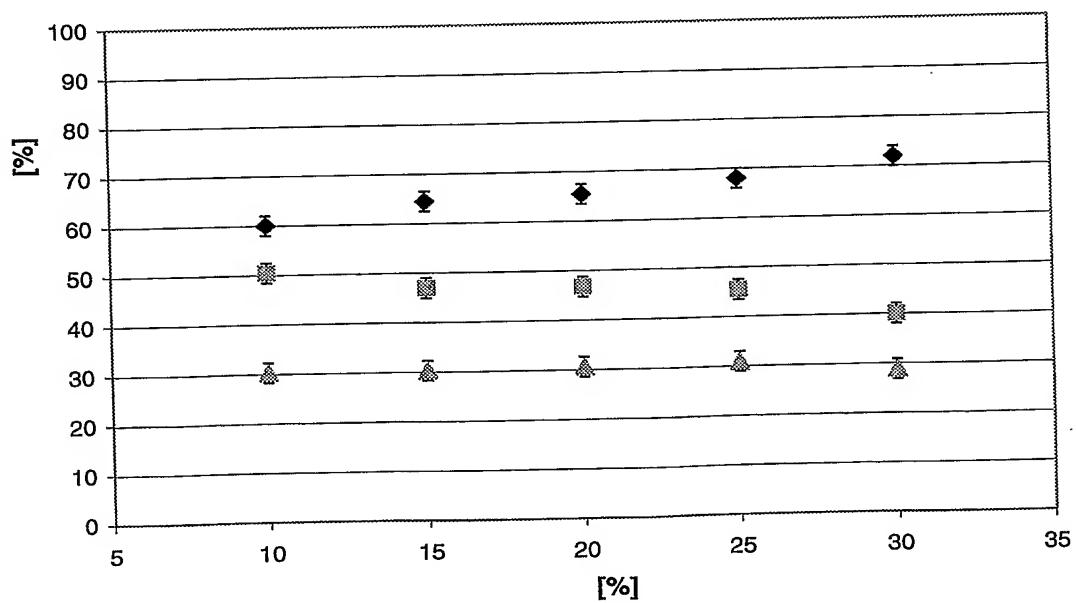


Abbildung 4: Abhängigkeit vom Wassergehalt [%]

5



Patentansprüche

- 5 1. Katalytisch aktive Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Aktivkomponente
- Pd und Bi sowie
 - wenigstens ein Element ausgewählt aus der Gruppe (a) bestehend aus
- 10 Rh, Au, Sb, V, Cr, W, Mn, Fe, Co, Ni, Na, Cs oder Ba aufweist.
- 15 2. Katalytisch aktive Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Aktivkomponente
- Pd, Rh und Bi sowie
 - wenigstens ein Element ausgewählt aus der Gruppe (a') bestehend aus
- Au, Sb, V, Cu, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Ag, Na, Cs, Mg, Ca oder Ba aufweist.
- 20 3. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivkomponente auf wenigstens einem Trägermaterial aufgebracht ist.
- 25 4. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Trägermaterial ausgewählt wird aus einer Gruppe bestehend aus Siliciumcarbide, Siliciumnitride, Carbonitride, Oxonitride, Oxocarbide, Bismutoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Bornitrid, Aluminiumoxid, Silicate, Alumosilicate, zeolithische-, sowie zeolithanalogue Materialien, Steatit, Aktivkohle, Metallnetze, Edelstahlnetze, Stahlnetze sowie Mischungen aus zwei oder
- 30 der mehr der vorgenannten.
- 35 5. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtbeladung des wenigstens einen Trägermaterials mit wenigstens einer Aktivkomponente nach Anspruch 1 bis 5 kleiner als 20 Gew.-% beträgt.

6. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Aktivkomponente mit folgender Formel aufweist:



wobei $\text{X} = \text{Rh}$ und/oder Au ;

$\text{Y} = \text{Au}, \text{Rh}, \text{Pt}, \text{Ag}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{W}, \text{V}, \text{Fe}$ oder Mn ;

$\text{Z} = \text{Au}, \text{Rh}, \text{Pt}, \text{Ag}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{W}, \text{V}, \text{Fe}$ oder Mn sind

und wobei die Indizes a, b, c, d, e die jeweilig stöchiometrische Zusammensetzung der Aktivkomponente angeben und die Summe der Indizes den Wert 1 nicht übersteigt.

7. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Indizes b und $e = 0$ sind, sowie $\text{Y} = \text{Au}$ oder Rh ist.

8. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Indizes b, d und $e = 0$ sind.

9. Katalytisch aktive Zusammensetzung, welche wenigstens eine Aktivkomponente der folgenden Formel

- $\text{Pd}_{0,75}\text{Rh}_{0,75}\text{Bi}_{1,5}\text{Ag}_{0,1}$;
- $\text{Pd}_{0,75}\text{Rh}_{1,25}\text{Bi}_1\text{Pt}_{0,05}$;
- $\text{Pd}_{0,325}\text{Rh}_{2,25}\text{Bi}_{0,375}\text{Co}_{0,05}$;
- $\text{Pd}_{0,85}\text{Rh}_{0,85}\text{Bi}_{1,25}\text{Cr}_{0,05}$;
- $\text{Pd}_{1,4}\text{Rh}_{0,375}\text{Bi}_{1,125}\text{Pt}_{0,1}\text{Co}_{0,05}$;
- $\text{Pd}_{1,4}\text{Rh}_{0,375}\text{Bi}_{1,125}\text{Pt}_{0,1}$ oder
- $\text{Pd}_{0,8}\text{Rh}_{1,3}\text{Bi}_{0,85}\text{Ag}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}$,

aufgebracht auf wenigstens einem Trägermaterial gemäß Anspruch 4 aufweist, wobei die Indizes die Masseanteile (Gew.-%) bezogen auf das jeweilige Trägermaterial angeben.

3

10. Verfahren zur Herstellung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2 sowie 6 bis 8 umfassend wenigstens eine Aktivkomponente, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens die folgenden Schritte aufweist:

5

- (i) Ausfällen der wenigstens einen Aktivkomponente aus einer ihre Salze enthaltenden Lösung;
- (ii) Trocknung des in Schritt (i) hergestellten Produkts;
- (iii) Kalzinierung des in Schritt (ii) getrockneten Produkts;
- (iv) gegebenenfalls Testung des in Schritt (iii) kalzinierten Produkts.

10

11. Verfahren zur Herstellung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 9 umfassend wenigstens eine Aktivkomponente aufgebracht auf wenigstens einem Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens die folgenden Schritte aufweist:

15

- (α) Aufbringen einer Lösung aufweisend wenigstens eine Aktivkomponente auf wenigstens ein Trägermaterial;
- (β) Trocknung des in Schritt (α) hergestellten Produkts;
- (χ) Kalzinierung des in Schritt (β) getrockneten Produkts;
- (δ) gegebenenfalls Testung des in Schritt (χ) kalzinierten Produkts.

20

12. Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen.

25

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe der oxofunktionalisierten Kohlenwasserstoffe dehydriert werden.

30

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe bestehend aus Aldehyden und Ketonen dehydriert werden.

4

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoff Butyraldehyd zu Crotonaldehyd dehydriert wird.

5

16. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dehydrierung wenigstens in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt wird.

10

17. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dehydrierung wenigstens in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser durchgeführt wird.

15

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenwasserstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnis in einem Bereich von 3 : 1 bis 1 : 20 liegt.

20

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenwasserstoff-zu-Wasser-Verhältnis in einem Bereich von 3 : 1 bis 1 : 50 liegt.

Katalytisch aktive Zusammensetzung und ihre Verwendung in Dehydrierverfahren

Zusammenfassung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine katalytisch aktive Zusammensetzung, wobei diese als Aktivkomponente

- Pd und Bi sowie
- wenigstens ein Element ausgewählt aus der Gruppe (a) bestehend aus Rh, Au,

10 Sb, V, Cr, W, Mn, Fe, Co, Ni, Na, Cs oder Ba aufweist.